

液体構造から眺めた合金のガラス形成能に及ぼす添加元素の影響

著者	早稲田 嘉夫, 柴田 浩幸
雑誌名	東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報
巻	63
号	1/2
ページ	96-110
発行年	2008-03-01
URL	http://hdl.handle.net/10097/40583

液体構造から眺めた合金のガラス形成能に及ぼす添加元素の影響

早稲田嘉夫^{*1}, 柴田浩幸^{*1}

The Effect of Additional Elements on the Glass Forming Ability of Liquid Alloys with Reference to the Liquid Structure

BY YOSHIO WASEDA AND HIROYUKI SHIBATA

1 はじめに

1960 年, カリフォルニア工科大学の Dewez 教授らが「Au-Si 合金を液体急冷するとガラス (アモルファス) 状態が得られる」と報告して以来 [1], この分野に関連する膨大な数の研究結果が報告されている。例えば, 3 元系に限った調査で, 1995 年迄に約 350 の合金系, 組成は 6,500 という報告がある [2]。しかし, あまりに多いので, ガラス状態を示す合金系, 及びその組成の種類等を正確に把握できていない。なお, とくに厳密な理由はないと思われるが, 北米では金属ガラス (metallic glass), 欧米や日本ではアモルファス金属 (amorphous metal) という用語が使われる傾向にあった。

一方, 最近の 15 年間におけるこの分野の展開は, 大きなサイズのガラス試料が得られる合金系が発見され, 「バルク金属ガラス」と呼ばれる領域が広がったことである。1970 年代でも例外として Pd-Ni-P や Pt-Ni-P 系で, 直径 1~3 mm のガラス試料が得られていたが [3], 従来は 105K/s 程度の超急冷法により, 厚さ 20~50 μm の薄帯, あるいは直径 100 μm の細線試料しか得られていなかった。これに対して, 冷却速度が 0.01~ 数 100K/s の緩やかな冷却でもガラス化が認められる Zr-Al-M (M=Co, Ni, Cu) 系合金が発見 [4, 5] されたこと, あるいは石英管内での水冷や銅鑄型への鑄造で直径 10 mm を超えるサイズのガラス試料の作製が報告されたこと [6, 7] を起点にしている。これらの合金系について極微量酸素などの定量は行われていないが, P, Si あるいは B 等の非金属元素を含まない合金系だったことも, 多くの研究者の関心を集めた。現在では, 直径数 mm の丸棒はもちろん, 内径 10mm, 肉厚 2mm のパイプ, 直径 7.2 cm のインゴット試料の作製例が報告されている [8]。しかも, その大部分は, 東北大学金属材料研究所の井上明久教授 (現東北大学総長) のグループによる発見で, バルク金属ガラス合金の探索指標として, 次の 3 項目が提唱されている [9-11]。

1. 3 元以上の多元系であること。
2. 主要構成元素間の原子寸法が互いに約 12% 以上異なっていること。
3. 主要構成元素間の混合熱が負であること。

この 3 項目は, 金属ガラスの発見以来議論されてきた合金のガラス形成能あるいは安定性に関する提案を集約した経験則で, 最近では別の指標の有効性が主張されているが [12], 新合金系の探索に一定の役割を果たしたと考えられる。この指標は, 合金元素間の原子寸法差および混合熱がガラス化の重要因子であることを示すのみで, 合金の組成に関する情報は含まれていなかった。ただし, 最近, 項目 1 に溶質元素の総量が 25% 以上であることが付加されるとともに, 溶質総量が 25% 以下を「アモルファス金属」, 25% 以上を「バルク金属ガラス」と分類している [13]。それでも, バルク金属ガラス合金の探索は, まだ try and error に頼らざるを得ない状況である。

本稿は, 合金の液体構造を特徴づける短範囲規則性 (SRO: Short Range Ordering, 通常, 最近接距離の 0.3~0.5 nm の範囲) を機軸に, 液相の規則化傾向を増すことで液相を安定化させ, 液体 (の

^{*1} 東北大学多元物質科学研究所

原子配列) から結晶 (の原子配列をとる) 核が発生・成長する過程を阻害する要因が備わった場合に、 $10^2 \sim 10^3 \text{ K/s}$ 程度の緩やかな冷却でもガラスが形成されとの視点で整理した結果である。とくに、第 2 及び第 3 元素の添加とその量 (組成) が及ぼす液体構造への影響について、(1) 新 SRO の形成と複数の SRO の共存、(2) 稠密ランダム充填配列の安定化 (3) 特定の添加元素を中心に複数の SRO が連携し、より安定な新 SRO (=SC: Stable Cluster や中範囲規則性 = MRO: Middle Range Ordering, 例えば数 nm) の形成及び (4) 合金液体の構造を特徴づける SRO と析出結晶相の SRO との相違という「4つの因子」を用いて検討した。同時に本稿は、金属-非金属系 (例: Pd-Si)、金属-金属系 (例: Cu-Zr) を問わず適用できる一般化、第 3 元素の影響について、多成分系溶液の熱力学で利用される相互作用母係数の応用を試みた点が特徴である。

2 液体合金の結晶化概要

結晶成長の視点では、合金の溶融状態が結晶の環境相 (母相) である。環境相から結晶を得る方法には、過冷却を駆動力とする「融液成長」と、過飽和を駆動力とする「溶液成長」に大別できる [14]。本稿の対象は、過冷却を駆動力とし温度変化に伴って生ずる結晶相と液体相との固/液界面における相転移である。したがって、溶融合金のガラス形成能は、液体相を安定化させる要因および結晶核の発生・成長を阻止する要因に関係する。

これまでの実験事実から、純金属では相当早い速度で超急冷してもガラス状態が得られず、ガラス形成には、融点の低い共晶系の状態図を示すような元素の添加が必要とされている。また、通常、合金融液は、その合金の気相と (熱力学的) 平衡状態にあるので、この状態から温度を下げると結局は三重点 (T_0) に達する。さらに結晶の析出を起こさずに温度を降下できれば、系は気相と液相の境界線の外挿線上をたどって平衡状態からずれて O' まで過冷却する。そのときの系の温度を T とすれば、過冷却度 ΔT は、 $\Delta T = T_0 - T$ で定義できる。これらの関係を Fig.1 に模式的に示す。通常、我々が扱う条件下における合金の融点 (T_m) の圧力依存性は小さいので、 $\Delta T = T_m - T$ の関係がほぼ成立する。すなわち、この ΔT の範囲であれば、結晶核の発生・成長が認められない。結晶成長という現象をマクロに見れば、結晶核の発生およびその成長という 2つの異なるプロセスで構成される。しかし、一定の ΔT の範囲では、結晶核が発生しても結晶成長が進行しない [15, 16]。

固液界面における相転移が起こるには、あるサイズ以上の結晶核が発生して母相に微結晶が共存する状態となる必要があり、そのために越えなければならないポテンシャルは、成長が進行するためのポテンシャルに比べて大きい。したがって、あるサイズ以下の結晶核が発生しても解離し、結局マクロ的には環境相のみの状態に戻る。この「あるサイズの結晶核 = 臨界核の大きさ」は、生成する極微細結晶 (幼核) の体積および表面エネルギーの競合で決まり、純粋系では詳細な議論がなされている [17, 18]。環境相では、相内に存在する「揺らぎ」

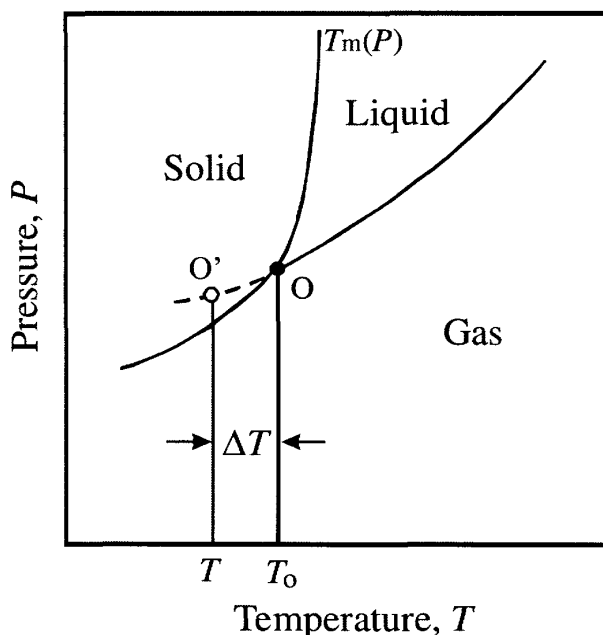


Fig.1 Schematic phase diagram of a pure metal as a function of temperature and pressure. T_m : melting temperature, O: triple point, T_0 : the temperature of triple point, O' : point reached by super-cooling, and ΔT : degree of super-cooling.

によって幼核の生成・解離が繰り返されているが、環境相と幼核との間で原子をやり取りして、一度あるサイズ以上（臨界核）になれば、解離する確率より成長する確率の方が勝り、結晶核が形成される。本稿では、このイメージを裏返し、合金液体の構造を特徴づける SRO および幼核と環境相との間における原子のやり取りの阻害と言う視点から、「ガラス形成能」を検討する。なお、X 線構造解析などにより得られている「良好なガラス形成能を示す合金液体の構造を特徴づける SRO は、結晶化で現れる析出相の SRO とは相違する」という実験事実 [19] も、重要な要因の一つに含めて考える。

3 環境相（母相）の基本構造要素

固体状態で、金属はそれぞれ固有の結晶構造を有するので、X 線散乱強度には、それぞれの結晶構造に対応する角度に鋭いピークが現れ、「不連続な散乱強度」が観測される。一方、融解して液体状態になると、Fig.2 の模式図の通り、金属の種類に依らず比較的鋭い第 1 ピークとそれに続く 2, 3 の小さなピークという共通的な特徴をもち、しかもすべての角度にわたる「連続的な散乱強度」が観測される [20, 21]。ただし、液体状態で認められる比較的鋭い第 1 ピークの高さは、結晶状態の 1/10 程度とかなり弱い。すなわち、結晶状態で保持していた原子配列の規則性の大部分は失われ、液体ではランダム配列を基本とする類似構造となる。また、通常扱う金属の液体状態は比較的高密度なので、例えば最近接距離付近では、平均密度による分布から大きくずれ、一定の集合が認められる。この集合は、液体状態で常に離合・集散を繰り返しているが、時間平均・空間平均すれば、一定の短範囲規則性 (SRO) として認定できる。この状況は通常、動径分布関数 (RDF: Radial Distribution Function) を用いて表す [21]。ここで RDF は、粒子の存在確率を距離の関数として表す物理量で、平均密度 (ρ_0 あるいは $g(r) = 1$) を基準としてその値からの「ずれ」を示す形で定義される。したがって、例えば、 $4\pi r^2 \rho(r)$ で表される動径分布関数曲線の特定ピーク下の面積は、その距離付近における配位数を与え、液体の SRO を特徴づける。ただし、液体の配位数は、時間平均・空間平均すると一定の集合として認知できるということであり、格子点における熱振動はあっても明確に定義できる結晶の配位数 (例: bcc 構造の場合、第 1 近接 8 個、第 2 近接 6 個、第 3 近接 12 個など) とは、本質的に異なる物理量である。

一方、Fig.2 に例示する金属の液体構造に共通的な特徴は、Fig.3 のように適度な充填率（充填率 = 0.45~0.55）で剛体球をランダムに配列した場合で十分記述できる [22, 23]。すなわち、金属（合金）

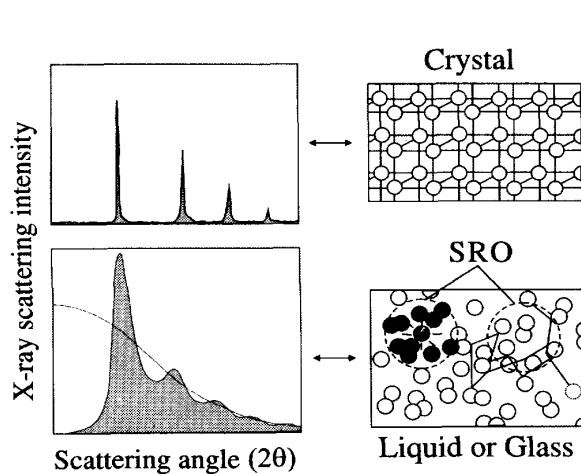


Fig.2 Schematic diagram for comparing the atomic distribution and its X-ray diffraction pattern of crystals with those of liquids.

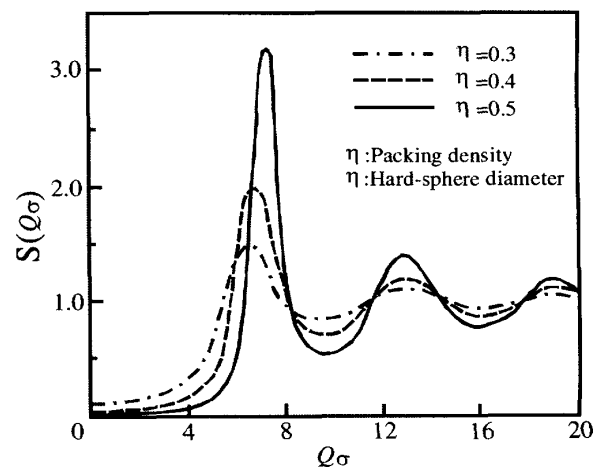


Fig.3 Structure factors given by the hard sphere solution of the Percus-Yevick equation as a function of packing density of η .

は、融解に伴う大幅な自由度の増加により元素の種類に依らない「共通的構造」となる。この液体構造における共通的配列の第2近接相関は、第1近接距離の約1.9倍の距離に認められ、結晶の第2近接相関とは全く無関係である。剛体球の稠密ランダム充填配列 (Dense Random Packing) に現れる SRO は、平均 10~12 個程度の剛体球で構成される。多くの金属元素は、(溶融前の) 固体状態で fcc, hcp, bcc 等の結晶構造をもち、最近接距離の SRO は、9~13 個の原子で構成されている。したがって、稠密ランダム充填配列に現れる SRO と類似するが、結晶の稠密充填配列 (充填率 = 0.74 の fcc や hcp 配列あるいは充填率 = 0.68 の bcc 配列) を直結させることは適当でない。

剛体球の稠密ランダム充填配列に現れる SRO については、Bernal [24] あるいは Finny [25] らの先駆的研究がある。ここで指摘しておきたいことは、剛体球の稠密ランダム充填配列中には Fig.4 に例示する多面体 (空隙を包含している)、あるいは四面体を基本とする集合体 (クラスター) 等が認められることである。すなわち、たとえ引力の働かない剛体球のランダム充填配列であっても、比較的高い密度の下では自然に SRO が現れることを示唆している。なお、これらの多面体は、超微粒子の構造にも認められている。このような SRO を幾何学的短範囲規則性 (TSRO: Topological SRO) と呼んで、異種元素が構成することで濃度の揺らぎにも関係する化学的短範囲規則性 (CSRO: Chemical SRO) と区別することもある。なお、液体構造についても認められる四面体および八面体ユニットは、結晶における fcc あるいは hcp の構造要素であり、また通常、結晶中に存在しないユニットの Fig.4 の (a)~(c) の三角プリズム、アルキメデス反プリズムあるいは正方十二面体についても、 Fe_3C や Pd_3Si 等の金属間化合物に認められる局所配列に類似している。

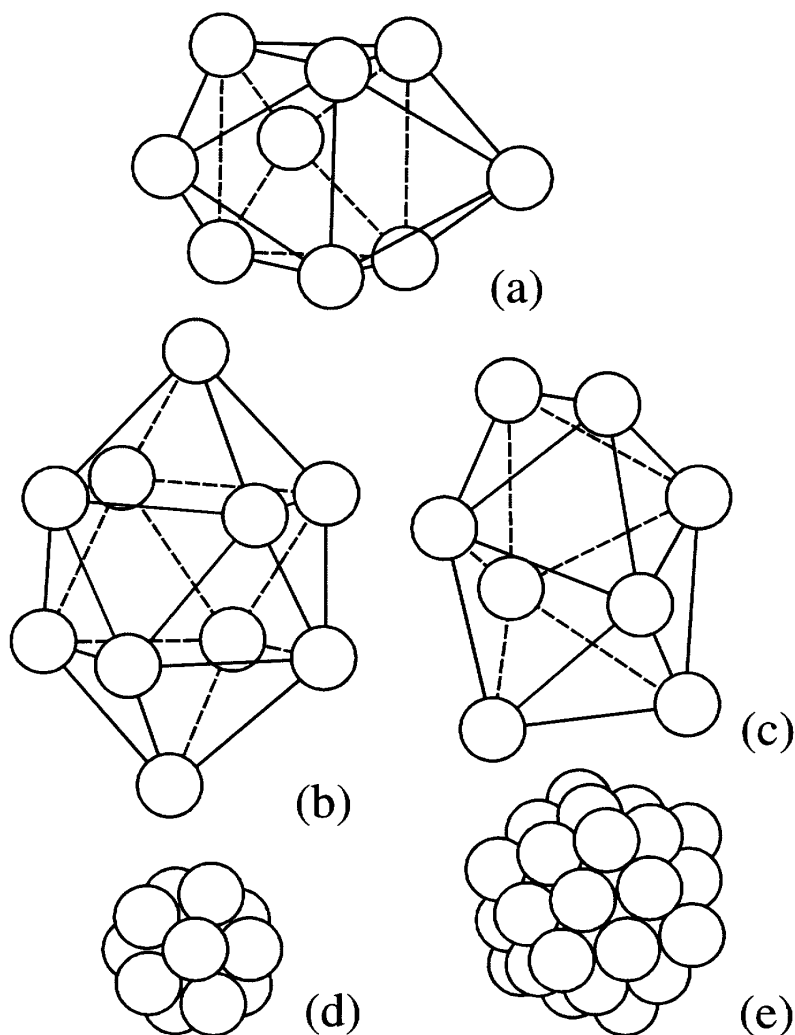


Fig.4 Typical three polyhedra formed by packing equal spheres found in a model structure for liquid by Bernal [24, 44], (a) triangular prism capped with three half-octahedra, (b) archimedean anti-prisms capped with two half-octahedra and (c) tetragonal dodecahedron together with two typical clusters for explaining the liquid structure, (d) icosahedral cluster formed by 13 atoms and (e) Mackay icosahedral cluster formed by 55 atoms. The size of equal spheres of (a), (b) and (c) differs from those of (d) and (e).

4 環境相（母相）の構造における特徴

超急冷により作製された薄帯状の金属ガラス試料はもちろん、「バルク金属ガラス」試料の構造解析が、X 線回折や中性子回折などの手法を用いて精力的に実施され、今日までに多くの知見が得られている。一方、環境相（母相）に相当する合金液体の構造解析は、高温熔融状態では化学反応性が急増する等の実験的制約から、限られているのが現状である。ここでは、直径 7.2 cm のインゴットのガラス試料が得られることで知られる $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 合金の液体構造に関する結果を示す。

Fig.5 は、X 線構造解析によって求められた液相線上 100 K の温度 860 K における $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 合金液体の動径分布関数である [26]。比較のために $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 合金 (1170 K) の結果、さらに 2 つの合金のガラス状態に関する同様のデータも同時に示す。2 つの合金の場合とも、液体構造の基本的な特徴はガラス状態でも保持されている。一方、 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 合金における Cu 周囲の分布を示す動径分布関数には $r = 0.37$ nm 付近に特異なサブピークが現れる。この $r = 0.37$ nm 付近に現れるサブピークは、Ni 周囲の分布を示す動径分布関数には観測されない。この特異なサブピークは、Cu を中心に Pd が周囲を囲む正方 12 面体 (Fig.4(c) 参照) が液体合金中に形成し、この多面体における Cu-Pd 間距離に相当すると考えれば説明可能と報告されている [26]。このような合金液体中に、特定の元素を中心に、ある種の集合体が形成されていることを暗示する結果は、ガラス状態に関する X 線構造解析等で数多くなされている。例えば、Fe にボロン (B) を含み、かつ Zr や Nb 等を第 3 添加元素として含む Fe 基の三元系金属ガラスでは、以下の共通事項が指摘されている。「第 3 元素は、その種類に関係なく三角プリズム構造の頂点にある 6 個の鉄の 1 個を置換する」および「複数の三角プリズムが、辺や頂点を共有して連結し、その連結の様相は第 3 元素の種類に依存する」(Fig.6(a) 参照) [27]。このような三角プリズムが辺や頂点を共有する連結型局所配列の考え方は、 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 合金ガラスの構造の特徴を説明するために、Si を中心に 6 個の Pd がつくる三角プリズムを組み合わせた集合体が提唱されている (Fig.6(b) 参照) [28]。さらに、これらの金属ガラス試料を加熱処理した場合に、「初期の析出相は、大きな格子定数を持ち、内部にねじれ四角柱の

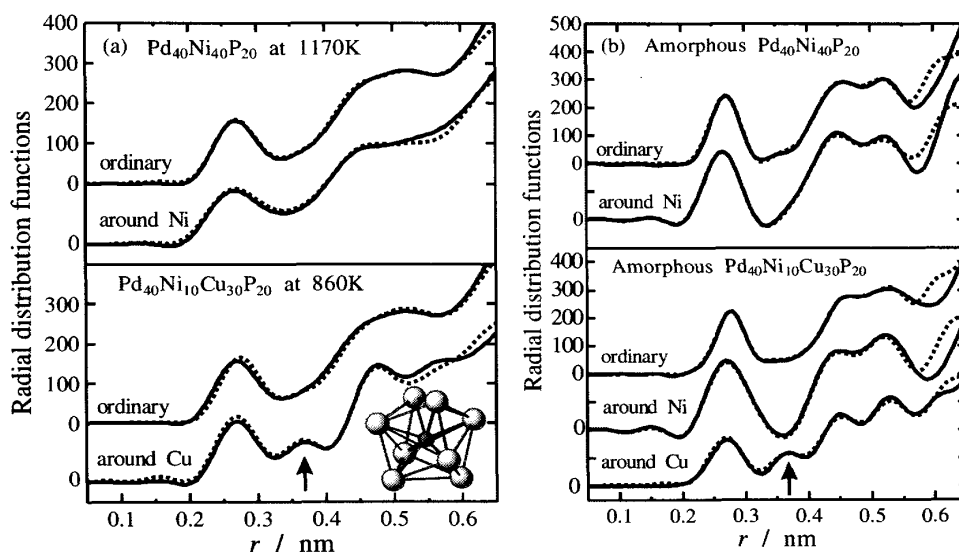


Fig.5 Average and environmental RDFs for Cu and Ni of the $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ alloy in the liquid (a) and glassy (b) states. Dotted lines show the calculated results using the non-linear least square fitting method so as to reproduce the experimental data using a model structure formed by eight Pd atoms around Cu [26].

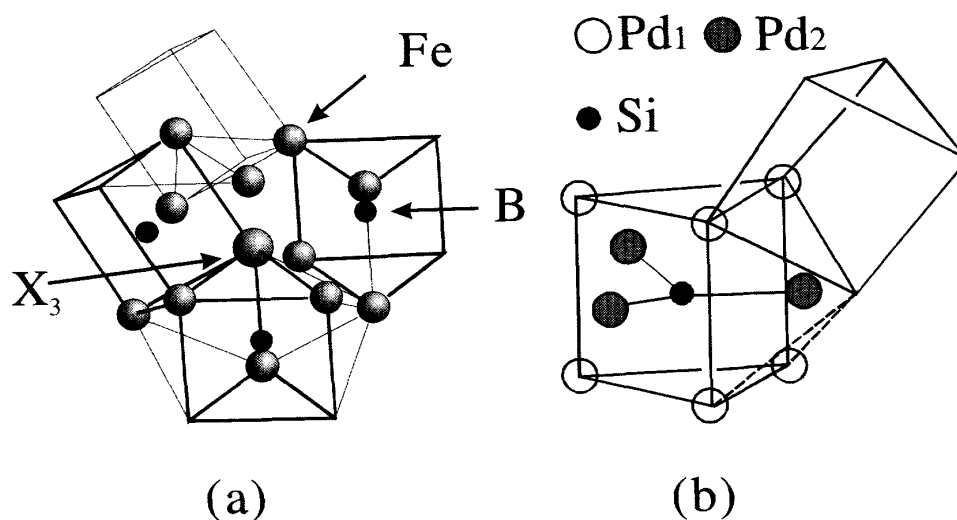


Fig.6 Local orderings consisting of trigonal prisms including M proposed for the $Fe_{70} - M_{10} - B_{20}$ ($M = Hf, Zr, Nb, W$ and Cr) glassy alloys (a) [28] and the $Pd_{80}Si_{20}$ glassy alloy (b) [29]. The distances between $Si-Pd_1$ and $Si-Pd_2$ are 0.24 nm and 0.28 nm, respectively.

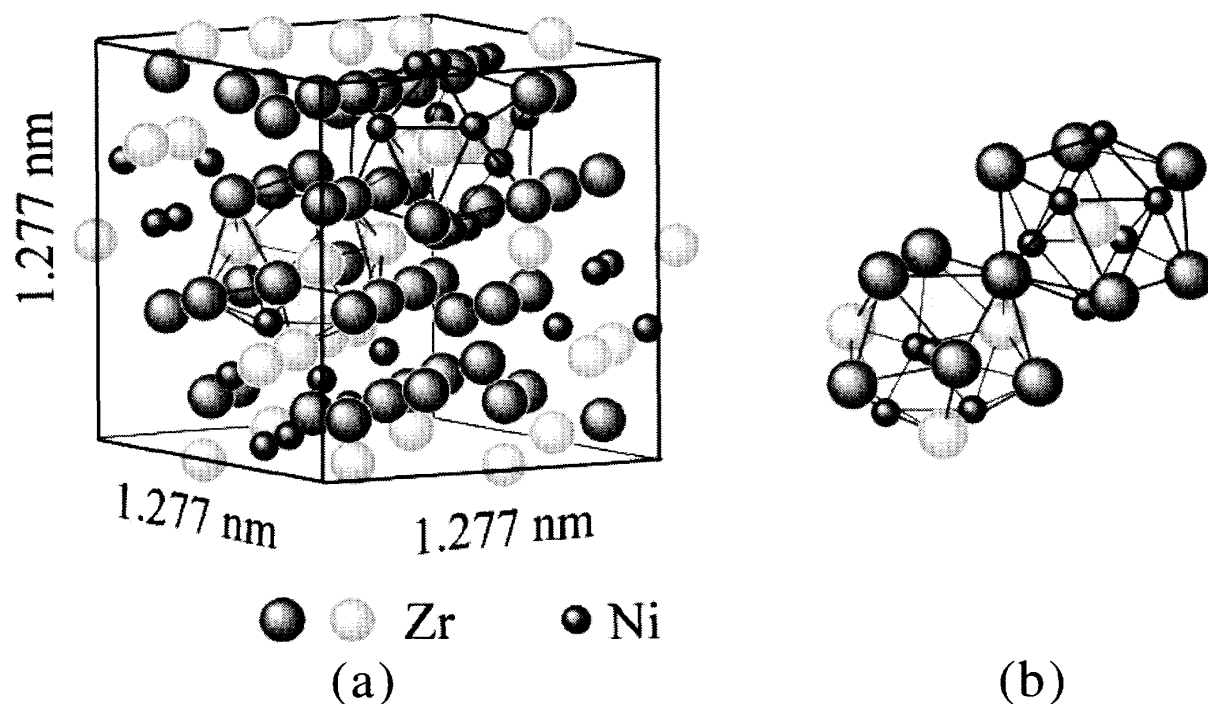


Fig.7 Local orderings in near neighbor region consisting of icosahedral cluster (the Zr_2Ni case) for the structure of $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ alloy glass [31].

多面体を有する非平衡（準安定）相（例： $Fe_{23}B_6$ ($a = 1.074$ nm) [29] あるいは $Pd_{15}P_2$ ($a = 0.711$ nm, $c = 1.709$ nm) [30] が現れることも指摘されている。類似の事象は、金属のみの合金系でも認められる。例えば、Ni や Cu を含む Zr 基の金属ガラスでは、Fig.7 に例示するように、ビッグキューブ (big cube) と呼ばれる fcc ベースの大きな格子定数 ($a = 1.227$ nm) を持ち、その内部に Zr および Ni で構成する「20 面体クラスター」を含む準安定相 (Zr_2Ni) の析出が報告されている [31]。

最近、球面収差補正 TEM を応用したナノビーム解析により、金属ガラス中にナノサイズの複数の

結晶的なクラスターが認められている [32]. 例えば, $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 合金ガラスでは, 通常のガラス相中に, 直径 1-2 nm の fcc 結晶的な Pd クラスターが観測されている. この Pd クラスターは, Pd のみで構成されていると言うより, 平均組成の Ni および P を含み, 少し歪んでいると考えられている. さらに, この $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 合金ガラスの構造関数は, 稠密ランダム充填配列 (DRP) に, 直径 1-2 nm の fcc-Pd クラスターを体積分率で 13% 埋め込むモデルによって, 十分説明できると報告されている. 同様に, $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{10}\text{B}_{20}$ 合金ガラスでは, 直径 1-2 nm の bcc 結晶的な Fe クラスターおよび Fe_3Nb_2 あるいは Fe_3B 結晶に対応するクラスターが観測されている [33]. これらの実験結果は, 合金の液体あるいはガラス構造中に, 複数の局所配列 (SRO に相当) が認められるとともに, これらの複数の SRO が連携して安定な集合体 (SC あるいは MRO) を形成していることを強く示唆している.

5 合金のガラス形成能に関する考え方

これまでの金属ガラスに関する多くの研究結果は, 3 元系合金のガラス形成能が 2 元系合金に比べ格段に増大することを示している. この事実を踏まえ, かつ合金液体中の SRO の安定化, 結晶核の発生とその成長過程を阻害する要因を基に, 合金のガラス形成能について再整理すると, 以下の通りである.

5.1 第 2 元素 (X_2) 添加の役割

母金属元素 (M) 単体が構成する液体構造 (本稿では ML と記す) は, 基本的に元素 M の剛体球による稠密ランダム充填配列で記述できる. この液相環境では, 常に離合・集散を繰り返しているが最近接距離付近の領域に, 時間平均・空間平均すれば平均 10~12 個程度の集合体 = SRO_0 が認められる. これが本稿における検討の前提である.

ケース 1: はじめに, Pd への Si の添加, Fe への B の添加のような, 第 2 元素 (X_2) のサイズが母金属元素 M に比べてかなり小さい場合を考える. この場合の液体構造は, 主として元素 M (Pd あるいは

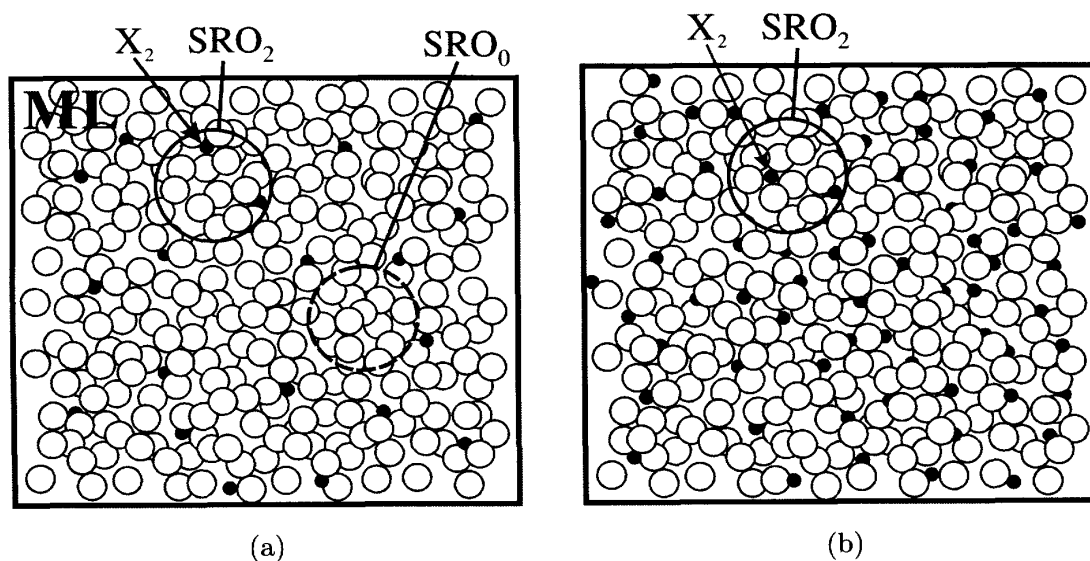


Fig.8 Model-I for liquid alloys when a small amount of second element (X) is added to a metallic solvent (M). (a) Image for the case characterized by co-existence of SRO_0 and SRO_2 in the dilute region of X_2 . (b) Image for the case characterized by mainly SRO_2 when increasing the X_2 concentration. ML: mean liquid structure of solvent M.

は Fe) の稠密ランダム充填配列で表される。そこに認められる多面体 (例 Fig.4) を基礎とする SRO_0 が存在し、これにより液体構造が特徴づけられる。添加量が少ない場合、主として第 2 元素は M が構成する多面体の空隙を占めて、新たな SRO を形成する。母金属のみの場合と区別するため、 SRO_2 とする (新 SRO 形成効果)。第 2 元素の濃度が希薄な領域では、 SRO_0 と SRO_2 との共存 (Fig.8(a) 参照) 状態が予想される。しかし、第 2 添加元素量が増加すれば、たとえランダム分布でも液体合金中における添加元素同士の距離は急速に近づく。したがって、ガラス形成が報告されている合金の液体構造は、主として第 2 元素を含む SRO_2 で特徴づけられる (Fig.8(b) 参照)。また、第 2 元素として負の混合熱を示す組み合わせを選択するので、 X_2 の周囲に M が配置した SRO_2 は、母金属 M で認められる SRO_0 に比べ相対的に安定な集合体と考えられる。

このようにサイズの異なる X_2 を M に添加した場合に生成する SRO_2 は、液体構造に認められる幾何学的に不規則な配列の容認 (安定化) に寄与する。例えば、母金属 M が構成する多面体の空隙を埋めることで、DRP を安定化させる。さらに、原子の再配列は、M が X_2 を含みつつ既定の配位数になるように規則配列する結晶化の確率を抑制するように働くと考えられる。すなわち、揺らぎにより生成された幼核と液体環境相との間の原子のやり取りも、元素 M のみの液体構造 (ML) の場合と、異なっている。ただし、ガラス形成を達成するために必要な数の SRO_2 を生成する最小の X_2 量が存在するはずで、その値より X_2 量が少ない場合はガラス形成に至らない。すなわち、冷却条件に依存するが、ガラス形成に最小限必要な第 2 元素 (X_2) の添加量 (C_{m2}) が、存在する。

ケース 2: 次に、Cu への Zr (あるいは Zr への Cu) の添加のような、第 2 元素 (X_2) のサイズが母金属元素 M と大きく変わらない場合を考える。この場合の液体構造は、2 種類 (M および X_2) の元素の稠密ランダム充填配列が基本となる。ただし、このケースでも、まず溶媒である元素 M が構成する SRO_0 が存在し、合金液体の構造を特徴づける。しかし、添加された X_2 は M の一部を置換して新たな SRO_2 を形成 (新 SRO 形成効果) する。第 2 元素 (X_2) のサイズが母金属元素 M に比べてかなり小さい場合、 SRO_2 が M の多面体中にある空隙を埋める形式などの違いがあるものの、ガラス形成が報告されている合金の液体構造は、主として第 2 元素を含む SRO_2 で特徴づけられるとの考え方について差はない。また、通常、 X_2 は M と互いに引き合う傾向 (負の混合熱を示す) の元素を選択するので、 X_2 を含む SRO_2 は、M のみで構成される SRO_0 に比べ相対的に安定な集合体と考えられることも同様である。なお、このケース 2 の場合も、ガラス形成に最小限必要な X_2 の添加量 (C_{m2}) が存在する。

このように、第 2 元素の添加に伴って新 SRO (本稿では SRO_2 と記述) が形成することで、母金属元素の幾何学的に不規則な配列が安定化するとの考え方は、母金属元素と添加元素とのサイズの差、あるいは金属-非金属系、金属-金属系を問わない共通概念として整理できる。また、ガラス化に最小限必要な第 2 元素 (X_2) の添加量 (C_{m2}) は、「合金の液体構造を安定化し、結晶核の発生・成長を阻害するに十分な数の SRO_2 を形成する濃度」と言い換えることができる。

5.2 ガラス形成に最小限必要な第 2 元素 (X_2) の添加量 (C_{m2}) について

急冷等により合金液体をガラス化するために、最小限必要な第 2 元素の添加量 (C_{m2}) については、「 C_{m2} と $\Delta v_{m2}/v_M = (r_2/r_M)^3 - 1$ で定義される volume mismatch との積は、合金に依らず一定値を示す」[34] という経験則が参考になる。ここで、 r および v は、それぞれ原子半径と体積を、添え字 M および 2 は、それぞれ母金属元素、第 2 添加元素を表す。まず、66 種類の 2 元系合金を解析した結果、次式の関係が報告されている。

$$\lambda = C_{m2} \cdot |\Delta v_{m2}/v_M| = 0.10 \quad (1)$$

この結果は、合金のガラス形成能に対して、第一義的に不規則配列を容認 (= 稠密ランダム充填配列の安定化) するような「幾何学的因子」が重要な役割を果たすことを示している。もちろん、第二義的に M および X_2 元素間の化学的相互作用がかかわると考えられる。具体的な数値例を、原子サイ

ズ $r = 0.127\text{nm}$ の Cu と $r = 0.158\text{nm}$ の Zr の組み合わせについて例示する。それぞれの元素のサイズ情報から volume mismatch は、Cu サイドで 0.926, Zr サイドで -0.481 となる。ガラス化に最小限必要な C_{m2} の値は、小さなサイズの元素 (Cu) に大きな元素 (Zr) を添加する場合 11 at% (実験値 10 at%) であるが、大きいサイズの元素 (Zr) に小さなサイズの元素 (Cu) を添加する場合は 21 at% (実験値 25 at%) となる。同様な、2 元系合金の両サイドにおける実験値との良い相関は、Co-Hf, Fe-Gd, Ni-Zr 系など幾つかの合金系でも確認されている [34]。

5.3 第 3 元素 (X_3) の添加効果について

M- X_2 2 元系に第 3 元素 (X_3) を添加した場合、当然、母金属元素 M と第 3 元素 (X_3) との相関で新たな SRO_3 を生じる「新 SRO 形成効果」が期待される。この場合、合金液体中に 2 種類の SRO が共存するので、当然幼核が結晶核の発生・成長に移る確率は、液体中に存在する SRO が 1 種類の場合に比べ、複数の SRO 連携効果 によって阻害され、ガラス化が容易になる可能性がある。ただし、これまでの実験結果は、合金液体のガラス形成能に及ぼす第 3 元素の影響としては、以下の可能性を示唆している。

第 3 元素は、Fig.6(a) の例のように、例えば、第 3 元素が 2 元系を特徴づける SRO_2 の複数をつなぐような「SRO 連携効果」を果たす可能性が大である。これは、より安定な集合体 (安定な新 SRO = SRO_3) の形成を促し、結果的に合金液体中に SC あるいは MRO (通常、数 nm)

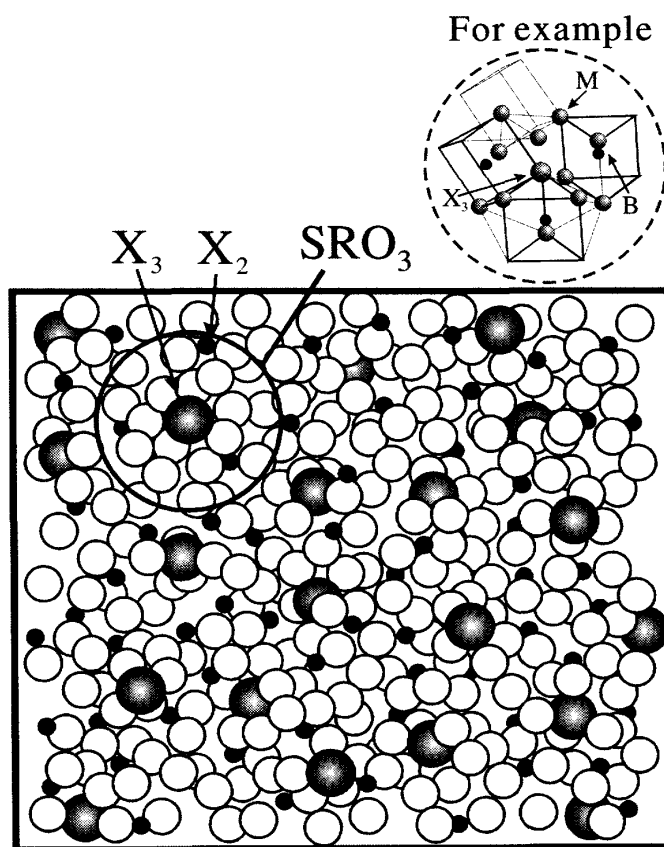


Fig.9 Model-II for liquid alloys when a small amount of the third element (X_3) is added to a metallic solvent (M) containing X_2 . Image of formation of stable cluster (SC) or (MRO, SRO_3) by harmonious coupling in harmony with some SRO_2 induced by X_3 .

ができる (Fig.9 参照). すなわち, 第 3 元素の添加は, 「安定な新 SRO 形成効果」を発揮させるのに有効である. 言い換えると, サイズも化学的性質も M 及び X_2 と異なる第 3 元素 X_3 の添加は, 液体構造に認められる幾何学的に不規則な配列の容認 (安定化) に大きく寄与する. また, M と互いに引き合う傾向 (負の混合熱を示す) の第 2 及び第 3 元素の添加は, 揺らぎによって生成された幼核と液体環境相との間の原子のやり取りを, ML (SRO_0 のみ) の場合や 2 元系で SRO_2 のみの場合に比べ阻害するので, ガラス化が容易になると考えることは不自然でない. ここでは, 液体構造中に新たに形成する「より安定な集合体」は, X 線構造解析結果 [19]などを参考に, 結晶化で現れる析出相の SRO と異なると考えている.

M- X_2 - X_3 系 3 元合金のガラス形成能の詳細は, 組み合わせにより異なる. しかし, 合金のガラス形成能は, 液体構造を特徴づける稠密ランダム充填配列を安定化するような「幾何学的因子」が第一義的であると考えれば, 式 (1) の関係を拡張して利用できる.

$$\lambda' = C_2 \cdot |\Delta v_{M_2}/v_M| + C_{m3} \cdot |\Delta v_{M_3}/v_M| \quad (2)$$

この式は, X_2 の濃度を C_2 に固定し, 合金のガラス化に最小限必要な第 3 元素 X_3 の添加量 (C_{m3}) を求める形に整理されている. この式 (2) の関係確認を主目的とする実験は極めて限られているが, 3 種類の合金 ($Fe_{90-X}M_{10}B_X$, $Fe_{90-X}M_{10}P_X$ 及び $Co_{90-X}M_{10}B_X$) の 27 の組み合わせについて, C_{m3} の値が求められている. この結果を解析すると Table 1 に示すとおり, $\lambda' = 0.10$ の関係が, 3 元系合金でも認められる [35]. 言い換えると, 3 元系合金でも, ガラス形成能の第一義的な要素として「幾何学的因子」を考えることの妥当性を示し, Miracle ら [36,37] による 3 元系の剛体球模型による示唆とも矛盾しない. また, 式 (2) は合金を構成する元素間のサイズの違いに伴う充填状況, Fig.6 に例示する「複数の SRO 連携効果=安定な新 SRO 形成効果」を, 一定程度反映していると考えられる. しかし, 微量 (例 1, 2%) の第 3 元素 X_3 の添加によって, 合金のガラス形成能が顕著に改善される効果を直接的に表現できるものではない. この目的のためには, 別の指標導入が不可欠である. これは今後の課題であるが, 合金の融点降下の変化量 [38] あるいはガラス転移温度近傍における粘度の温度係数の変化量 [39] を, 第 3 元素の組成の関数として取り込む方法が有効と考えられる.

Table 1 Minimum concentration of boron or phosphorus (the second element X_2) and atomic size difference factor λ' for producing a single glass phase in some ternary alloys of $Fe_{90-X}M_{10}B_X$, $Fe_{90-X}M_{10}P_X$ and $Co_{90-X}M_{10}B_X$, when keeping the constant concentration of the third element X_3 [35].

M	$Fe_{90-X}M_{10}B_X$		M	$Fe_{90-X}M_{10}P_X$		M	$Co_{90-X}M_{10}B_X$	
	C_B^{min}	λ'		C_P^{min}	λ'		C_B^{min}	λ'
Nb	6	0.094	Nb	11	0.106	Nb	4	0.079
Mo	9	0.098	Mo	13	0.096	Mo	9	0.098
V	11	0.100	V	14	0.088	V	13	0.115
Cr	11	0.090	Cr	14	0.078	Cr	13	0.105
Ni	13	0.101	Ni	15	0.078	Ti	7	0.103
Mn	13	0.111	Mn	11	0.070	Ta	5	0.096
P	2	0.068	B	6	0.109	Mn	13	0.110
C	6	0.125	C	7	0.115	W	8	0.096
Si	8	0.091	Si	6	0.081	Si	11	0.134
Average		0.098	Average		0.091	Average		0.104

5.4 ガラス形成に有効な第 3 元素 (X_3) の選択について

第 3 元素 (X_3) の選択を検討する場合に、サイズばかりではなく、熱力学で使われる相互作用母係数 [40] を応用する考え方を提案する。相互作用母係数 ϵ_1^2 は、溶媒 (Fig.10 の例では鉄) に含まれる元素 1 (炭素 C) の活量 (濃度) に及ぼす元素 2 (Cr あるいは Si) の影響を表す熱力学量である。例えば、定性的には、相互作用母係数 ϵ_1^2 の値が正 (Fig.10 では Si) の場合、元素 1 の濃度 (A%) は元素 2 が共存することで見かけ上 A% 以上の働きとなるので、濃度を減少させて A% 以下でも同じ効果が期待できる。相互作用母係数 ϵ_1^2 の値が負の場合は逆の効果となる。例えば、Fig.7(a) に関連する Fe-B- X_3 系 3 元合金において、同じボロン量を含む合金に相互作用母係数 ϵ_1^2 が同一符号の第 3 元素 (X_3) を添加した場合、元素 X_3 のボロンの活量に対する影響力は、相互作用母係数の絶対値の大小に比例することになる。符号が異なれば、効果が逆に働くことを暗示するので、この考え方をを用いて、例えば合金の特性 (例: ガラス形成能) への効果を示唆できる。具体例をあげると、鉄中のボロンに対する相互作用母係数 ϵ_B^2 の計算値として、Cr=-1.3, Zr=-13.0, Nb=-6.6 が報告されている [41]。これらの値は、ガラス形成能に対する効果は 3 種類の元素とも同じ傾向を持つが、その効果の程度は、Zr>Nb>Cr の順序であることを示唆し、Fe-B- X_3 系 3 元合金のガラス形成能に関する実験結果 [28] と符合する。また、 ϵ_B^2 の値が負の符号を示す Hf(-14.0), Ta(-7.0) あるいは La(-9.8) 等の希土類金属は、Zr や Nb と同様の傾向を有するが、正の符号を示す Al(+8.7), Cu(+3.7), Si(+7.4) は、逆効果が働くと予想される。さらに、Co や Ni の相互作用母係数 ϵ_B^2 の値はゼロ (Co=+0.53, Ni=+0.56) に近いので、効果は中間的と示唆される。この相互作用母係数の情報を定量的に取り込むには、有効濃度 (例: $c_2^* = c_2 \exp(\epsilon_2^3 \cdot c_3)$ 及び $c_3^* = c_3 \exp(\epsilon_3^2 \cdot c_2)$) を利用する方法がある [35]。ここでの議論は、合金のある特性に及ぼす第 3 元素の効果を、希薄濃度領域で有効とされている第 2 元素の活量への影響として簡略化している。したがって、ここでの議論は、合金のガラス形成能向上に有効な第 3 元素選択における参考情報に限定される。また、第 2 元素の含有量が大きく変化した場合や、第 4 あるいは第 5 の元素が添加されれば、対象とする特性を制御する要因そのものが大きく変わる可能性がある。

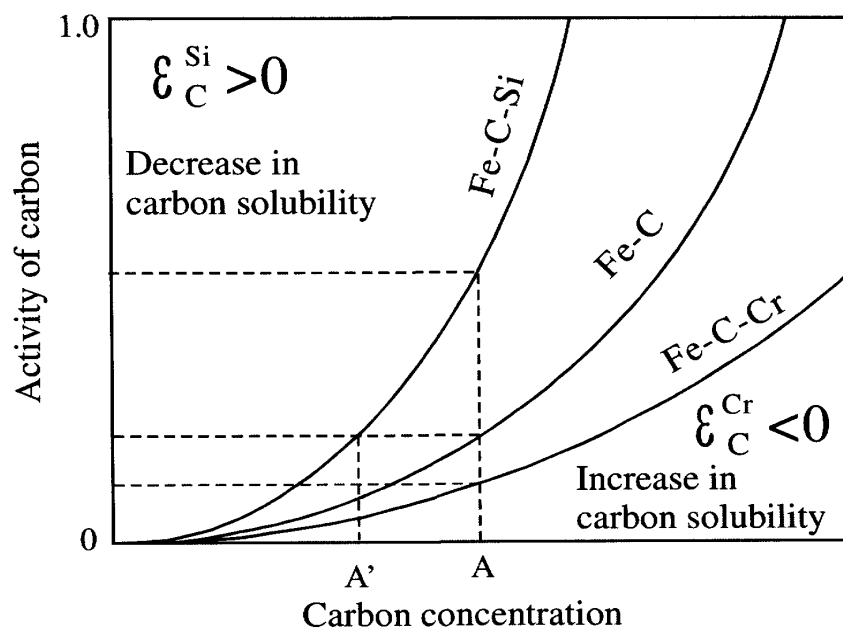


Fig.10 Schematic diagram illustrating the use of the interaction parameter ϵ_X^Y (Solvent: Fe, solute X: C and solute Y: Si or Cr).

ことに留意して使用すべきである。

5.5 第 2 元素 (X_2) の添加量が高濃度になった場合

前述のとおり, 第 2 元素 X_2 のサイズの大小に依らず, 第 2 元素が添加されると SRO_2 形成され, X_2 の希薄な領域では, 合金液体中に複数の SRO が共存する. X_2 量の増加とともに SRO_2 の数が増加し, 合金の液体構造は SRO_2 で特徴づけられるようになると考えられる. しかし, X_2 量に比例してガラス形成能も向上するとは考え難い. 例えば, Cu-Zr 2 元系で, Cu サイドでは Zr を 10 at% (予測値 11 at%) 以上, Zr サイドでは Cu を 25 at% (予測値 21 at%) 以上添加すればガラス形成が認められる. しかし, 更に添加量を増加させてもガラス形成能の向上が認められるわけではない. むしろ, Al や Gd などの第 3 元素を微量添加すると, 合金のガラス形成能が著しく向上して, 直径 5~8mm のバルクガラス試料が得られている [42]. ガラス形成能の観点では, 「第 2 元素の添加を一定量確保する」ことは不可欠であるが, さらなるガラス形成能の向上には, むしろ第 3 元素 (X_3) の添加効果が大きい. これは, 多数の 3 元系合金のガラス形成能が, 2 元系合金に比べ格段に増大する結果と符合する. 言い換えると, 母金属元素 M に対して, ガラス形成に最小限必要な第 2 元素 (X_2) の添加量と, ガラス形成能を各段に向上させる第 3 元素 (X_3) の適量 (組み合わせ) が最も知りたい情報となる. 定性的な議論としては, 以下の通りである.

1. 第 2 元素 (X_2) の添加量が増加し, 例えば SRO_2 同士が接触する程度に SRO_2 数が増えれば, 母金属元素単体の液体構造を特徴づけていた SRO_0 数は減少し, 合金の液体構造を特徴づける役割からはずれる. したがって, ガラス形成に効果的な X_2 の添加量は, まず, ガラス形成に最小限必要な C_{m2} が基準となる. その上で, 合金液体の稠密ランダム充填配列を安定化し, かつ合金液体中で原子の移動条件に関しても, 液体環境相における結晶核の発生・成長の阻害を最大限にする X_2 量が最適となる.
2. 第 3 元素 (X_3) の最適添加量は, Fig.6(a) で代表されるように複数の SRO_2 をつなぎ, より安定な集合体形成する役割を効果的に果たすことが条件となる. すなわち, 第 3 元素の添加は, 「複数の SRO 連携効果 = 安定な新 SRO 形成効果」を最大限発揮させる量が好ましい. もちろん, M- X_2 - X_3 の組み合わせにより, ガラス形成能に及ぼす効果の詳細は異なる. しかし, Fig.6(a) の場合に即して一例を挙げれば, すべての第 2 元素 X_2 が, 安定な集合体それぞれに 3 個含まれる混合比で, 同時にすべての第 3 元素 X_3 が, 辺を共有する複数の三角プリズム構造の頂点にある 6 個の M (Fig.6(a) では Fe) のうちの一つを置き換える割合の場合が, 第 3 元素 (X_3) に誘発されるガラス形成能の増大効果を最大にする.

合金の液体構造の添加元素濃度の依存性については, 「Bernal 型」と「Chemical Order 型」の 2 種類を考える提案 [43] が, 定性的ではあるが有効と考えられる. 添加量が少ない場合 (とくに母金属元素に比べサイズの小さな第 2 元素が添加された場合), 多かれ少なかれ添加元素は母金属元素 M が構成する多面体の空隙を占める傾向を示す. この濃度領域の液体構造は, 母金属元素の稠密ランダム充填配列を基礎とするので, Polk [44] が指摘する Bernal model に対応づけられる. 第 2 元素の添加量が増大すると多面体の空隙は減少するので, 液体構造を Bernal 型で特徴づけ難くなると予想される. 一方, 高濃度領域になれば, 添加元素と母金属元素が連携する新 SRO の形成が顕著になり, 複数の元素が一定の割合で構成する局所構造単位 (Chemical Order) が支配的になることが十分予想される. この場合は「Chemical Order 型」に相当する. これは, Gaskell [29] が指摘する Stereo-chemically defined model とも対応する. 第 3 元素が添加され, 複数の SRO 連携効果 = 安定な新 SRO 形成効果が発揮されている濃度領域は, 「Chemical Order 型」に分類できる. 添加元素濃度少ない場合でも, 合金の液体構造に「Chemical Order 型」の要素が含まれる. しかし, その影響は顕著でない. 逆に,

添加元素濃度の増加に伴って「Chemical Order 型」に分類できる合金の液体構造にも, Bernal 型の要素が含まれる場合も想定できるが, その影響が顕著でないと考えればよい. この考え方は, 極めて単純で定性的であるが, どのような濃度の合金の液体構造の特徴も, 「Bernal 型」あるいは「Chemical Order 型」のいずれかで記述可能にする. この考え方は, Fig.11 のように合金液体中で, 純粋 (母金属元素のみ) 液体状態を基準に結晶エンブリオあるいは非結晶エンブリオの過剰自由エネルギーの相関で記述する熱力学的検討結果が報告されており [45], 参考になる. また, この液体中に結晶と非結晶, 2 種類のエンブリオを導入する考え方は, $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 合金ガラスに関する TEM の実験結果とも相関があると考えられる.

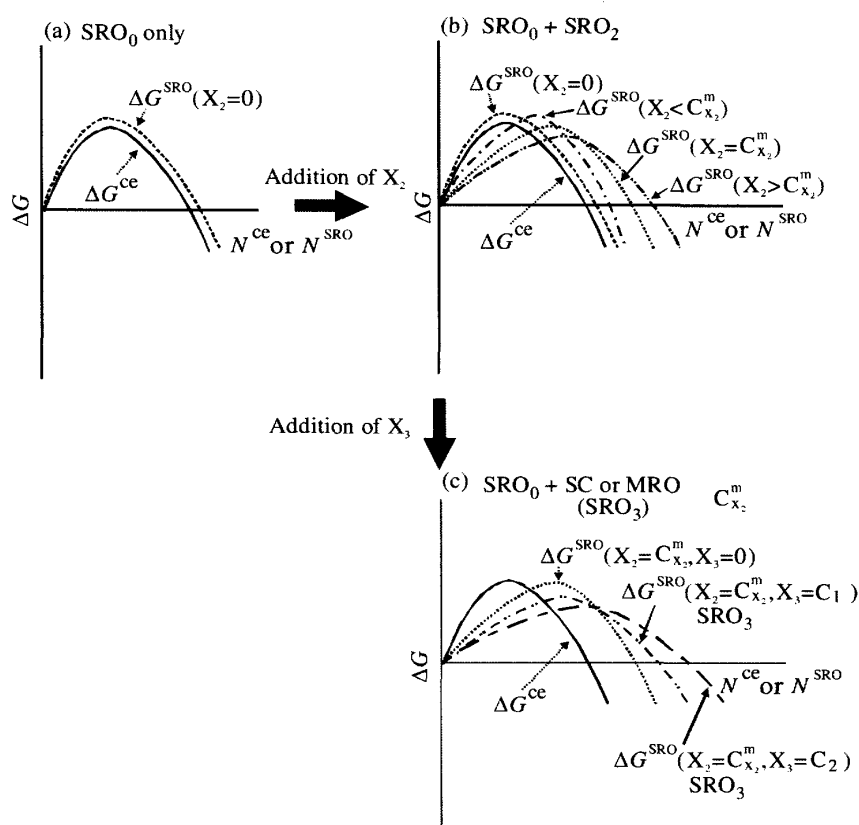


Fig.11 Schematic diagram for the relative relationships for the excess free energies of the crystal embryo, ΔG^{ce} , and non-crystalline SRO, ΔG^{SRO} , in liquid with respect to a reference state of liquid. (a) non-glass forming alloys, (b) alloys with X_2 showing GFA and (c) alloys with X_2 and X_3 showing good GFA [45].

6 おわりに

合金液体の原子配列は, あくまでも金属元素の稠密ランダム充填配列を基本としており, その中に現れる短範囲規則性 (SRO) で特徴づけられる. この特徴ある構造を凍結してガラス化するには, 稠密ランダム充填配列中に形成されている SRO を安定化させるとともに, 結晶核の形成 (析出相の SRO への再配列) を阻害する要因を付加することが求められる. 第 2 元素の添加は, 「新 SRO の形成効果」の発揮に, 第 3 元素の添加は, 「複数の SRO 連携効果=安定な新 SRO 形成効果」の発揮に有効に働くと考えられる. また, 第 3 元素の選択には, 熱力学で使われる相互作用母係数の応用が参考になることを示唆しておきたい. このように液体合金中の SRO が安定化され, とくに数多くの SC

(MRO) が形成されるようになれば, 合金の平均構造に対応して認められる第 1 ピークより小さい角度領域に SC と SC 間 (あるいは MRO と MRO 間) の相関に対応する小さなピークの観測が予想される. さらに複数の SRO の共存等は構造不均一性を誘起するので, X 線小角散乱領域に新たな強度の観測が予想される. このような兆候を示す実験例が, 幾つかの合金系で報告されているが [46, 47], 詳細は今後の課題である.

合金ガラスの対比としてのシリカ (SiO_2) に代表される酸化物系ガラスについてコメントする. 例えば, 熔融状態における酸化物と合金の粘性係数は, 絶対値も温度依存性も大きく異なる. また, 酸化物系は, 熔融状態でも明瞭で極めて安定な局所構造単位 (珪酸系の場合は SiO_4 四面体, 磷酸系の場合は PO_4 四面体) が存在, しかもこれらの局所構造単位は連結しつつ, 長範囲の規則性を示さないランダムネットワークを形成している [48, 49]. このため, 酸化物融体の粘性係数は合金液体に比して二桁程大きい [50]. また, $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ 結合等は共有結合性をかなり残し一定の結合角を保つ傾向を有するために, 合金に比して配列における自由度が制限されて空隙の多い構造を形成する. 添加元素は, 局所構造単位 (例 SiO_4 四面体) で構成されるランダムネットワーク構造に生ずる比較的大きな空隙に取り込まれるか, あるいは局所構造単位の連結 (ランダムネットワーク構造) の一部を切断して取り込まれる. しかし, ランダムネットワーク構造が本質であることに変化はない. 酸化物融体のランダムネットワーク構造は, 稠密ランダム充填配列を基本とする合金液体構造に比べ, 結晶化のための再配列が格段に起こりにくく, 極めて容易にランダムネットワーク構造が凍結されガラス状態となる. すなわち, 酸化物と合金のガラス状態は, 長範囲の規則性を示さないという意味では同じであるが, その原子配列の根幹は大きく異なることに留意すべきである.

本稿をまとめるに際して, 貴重なご助言・ご支援を頂戴した Dr. H.S. Chen, Dr. K.T. Jacob, 弘津禎彦先生, 松原英一郎先生, 蔡安邦先生, 深道和明先生, 村松淳司先生, 吉川彰先生に, とくに $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 合金ガラスに関する TEM の実験結果を提供頂いた弘津禎彦先生に感謝します.

文献

- [1] W.Klement Jr., R.H.Willens and P.Duwez: *Nature*, **187** 869 (1960).
- [2] Y.Kawazoe, T.Masumoto, K.Suzuki, A.Inoue, J.Z.Yu, T.Aihara Jr., T.Nakanomyo and A.P.Tsai: *Nonequilibrium Phase Diagrams of Ternary Amorphous Alloys*, L.B. New Series, group III, Condensed, **Vol.37**, Springer, Heidelberg, (1997).
- [3] H.S.Chen: *J. Non-Cryst. Solids*, **12** 338 (1973); *Acta Met.*, **22** 1505 (1974); *J. Appl. Phys.*, **49** 3289 (1978).
- [4] A.Inoue, T.Zhang and T.Masumoto: *Mater. Trans. JIM*, **31** 177(1990).
- [5] T.Zhang, A.Inoue and T.Masumoto: *Mater. Trans. JIM*, **32** 1005 (1991).
- [6] A.Inoue, T.Zhang, N.Nishiyama, K.Obata and T.Masumoto: *Mater. Trans. JIM*, **34** 1234 (1993).
- [7] A.Peker and W.L.Johnson: *Appl. Phys. Lett.*, **63** 2342 (1993).
- [8] N.Nishiyama and A.Inoue: *Mater. Trans. JIM*, **37** 1531 (1996).
- [9] A.Inoue: *Mater. Trans. JIM*, **36** 866 (1995); *Acta Mater.*, **48** 279 (2000).
- [10] A.Inoue, T.Zhang and T.Masumoto: *J. Non-Cryst. Solids*, **156/158** 473 (1993).
- [11] 井上明久: *学術月報*, **58** 584 (2005).
- [12] T.G.Nieh and C.T.Lin: *Proc. of 4th International Conf. on Bulk Metallic Glasses*, Gatlinburg, TN, USA, *Intermetallics*, **14** 855 (2006).
- [13] 井上明久: *金属*, **58** 7(2005); *機能材料*, **22** 43 (2002).
- [14] 大川章哉: 『結晶成長』, 裳華房, (1977).
- [15] G.Tamman: *Zeit. Metallkde.*, **25** 236 (1933).
- [16] V.K.La Mer: *Industrial and Engineering Chemistry*, **44** 1270 (1952).
- [17] A.C.Zettlemoyer (Editor): *Nucleation*, Marcel-Dekker, New York, (1969).
- [18] 西岡一水: *日本物理学会誌*, **30** 116 and 515 (1975).

- [19] E.Matsubara, T.Tamura, Y.Waseda, A.Inoue, T.Zhang and T.Masumoto: Mater. Trans. JIM, **33** 873 (1992).
- [20] 日本金属学会編: 『液体金属の構造と物性』, (1971).
- [21] Y.Waseda: *The Structure of Non-Crystalline Materials*, McGraw-Hill, New York (1980).
- [22] N.W.Ashcroft and J Lekner: Phys. Rev., **145** 83 (1966).
- [23] N.W.Ashcroft and D.C.Langreth: Phys. Rev., **159** 500 (1967).
- [24] J.D.Bernal: Nature, **183** 141 (1959) ; Proc. Roy. Soc. London, **A280** 299 (1964).
- [25] J.L.Finny: Proc. Roy. Soc. London, **A319** 479 (1970).
- [26] C.Y.Park, M.Saito, Y.Waseda, N.Nishiyama and A.Inoue: Mater. Trans. JIM, **40** 491 (1999).
- [27] E.Matsubara, S.Sato, M.Imafuku, T.Nakamura, H.Koshiba, A.Inoue and Y.Waseda: Mater. Sci. Eng., **A312** 136 (2001).
- [28] P.H.Gaskell: J. Non-Cryst. Solids, **32** 207 (1979).
- [29] M.Imafuku, S.Sato, H.Koshiba, E.Matsubara and A.Inoue: Mater. Trans. JIM, **41** 1526 (2000).
- [30] Y.Anderson: Acta Chem. Scand. Ser. A, **31A** 254 (1977).
- [31] E.Matsubara, S.Sato, M.Imafuku, T.Nakamura, H.Koshiba, A.Inoue and Y.Waseda: Mater. Soc. Symp. Proc., **644** L1.1.1 (2001).
- [32] Y.Hirotsu, T.G.Nieh, A.Hirata, T.Ohkubo and N.Tanaka: Phys. Rev., B, **73** 012205 (2006).
- [33] Y.Hirotsu, T.Hanada, T.Ohkubo, A.Makino, Y.Yoshizawa and T.G.Nieh: Intermetallics, **12** 1081 (2004).
- [34] T.Egami and Y.Waseda: J.Non-Cryst. Solids, **64** 112-134 (1984).
- [35] S.Ueno and Y.Waseda: J. Mater. Eng., **9** 199 (1987).
- [36] D.B.Miracle, W.S.Sanders and O.N.Senkov: Phil. Mag., **83** 2409 (2003).
- [37] D.B.Miracle: J. Non-Cryst. Solids, **242** 89 (2004).
- [38] I.W.Donald and H.A.Davies: J. Non-Cryst. Solids, **30** 77 (1978).
- [39] R.Bohmer and C.A.Angell: Phys. Rev., **B45** 10091 (1992).
- [40] 例えば, 大谷正康, 鉄冶金熱力学, 日刊工業, (1985)
- [41] S.Ueno, Y.Waseda, K.T.Jacob and S.Tamaki: Steel Research, **59** 474 (1988).
- [42] P.Yu, H.Y.Bai and W.H.Wang: J. Mater. Res., **21** 1674 (2006).
- [43] Y.Waseda and H.S.Chen: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., **A28** 143 (1980).
- [44] D.E.Polk: Script. Metall., **4** 117 (1970); Acta Metall., **20** 485 (1972).
- [45] Y.Waseda, H.S.Chen, K.T.Jacob and H.Shibata: High Temp. Mater. Process, **26** (2007), in press.
- [46] E.Matsubara, Y.Waseda, A.Inoue, H.Ohtera and T.Masumoto: Zeit. Naturforsch., **44a** 814 (1989).
- [47] K.Sugiyama, A.H.Shinohara, Y.Waseda, H.S.Chen and A.Inoue: Mater. Trans. JIM, **35** 481 (1994).
- [48] B.E.Warren: *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, New York,(1969).
- [49] Y.Waseda and K.Sugiyama: in *Physics Meets Mineralogy*, edited by H.Aoki, Y.Shono and R.J.Hemley: Cambridge University Press (2000), p.354.
- [50] Y.Waseda and J.M.Toguri: *The Structure and Properties of Oxide Melts*, World Scientific Pub., Singapore, (1998).